

分类号_____

密级_____

U D C_____

编号_____

厦 门 大 学

博 士 后 研 究 工 作 报 告

金属配合物的电喷雾质谱研究

苏海峰

工作完成日期 2013 年 09 月-2016 年 06 月

报告提交日期 2016 年 06 月

厦门大学

2016 年 06 月

金属配合物的电喷雾质谱研究

Probing metal complex by mass spectrometry

博 士 后 姓 名 苏 海 峰

流动站（一级学科）名称 化学工程与技术

专 业（二级学科）名称 化学工程

研究工作起始时间 2013 年 09 月

研究工作期满时间 2016 年 06 月

厦 门 大 学

2016 年 06 月

厦门大学博士后研究工作报告 著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用博士后研究工作报告的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交该报告的纸质版和电子版，有权将该报告用于非赢利目的的少量复制并允许该报告进入学校图书馆被查阅，有权将该报告的内容编入有关数据库进行检索，有权将博士后研究工作报告的标题和摘要汇编出版。保密的博士后研究工作报告在解密后适用本规定。

本研究报告属于： 1、保密（ ）， 2、不保密（ ）

纸本在 年解密后适用本授权书；

电子版在 年解密后适用本授权书。

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目录

中文摘要	I
英文摘要	IV
第一章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 质谱的概述	2
1.3 基质辅助激光解析	3
1.4 电喷雾	5
1.5 冷喷雾	7
1.6 本课题的提成	9
参 考 文 献	10
第二章：离子阱与飞行时间质量分析器在金属配合物检测中的差异	20
2.1 前言	20
2.2 实验部分	20
2.2.1 化学试剂	20
2.2.2 金属团簇的合成	21
2.2.3 实验仪器	21
2.2.4 金属团簇 1 和 2 的质谱表征	22
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 金属团簇 1 和 2 的电喷雾飞行时间质谱与离子阱质谱的质谱分析	22
2.3.2 与背景气体的碰撞—电喷雾飞行时间质谱与离子阱质谱产生不同结果的原因	25
2.3.3 通过改变缓冲气体和射频电压调控“碰撞冷却”过程中的碎裂程度	26
2.3.4 通过文献中的断裂能估算金属团簇 1 和 2 在“碰撞冷却”过程中配位键断裂的能量	30
2.4 小结与展望	30
参 考 文 献	32
第三章：电喷雾飞行时间质谱研究 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{EtO})_8$ 溶液中的化学行为	36
3.1 前言	36
3.2 实验部分	36
3.2.1 化学试剂	36
3.2.2 金属团簇的合成	37
3.2.3 实验仪器	37
3.2.4 团簇 1 的 X-ray 单晶衍射表征	37
3.2.5 团簇 1 的质谱表征	38
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 团簇 1 的结构分析	38
3.3.2 团簇 1 的电喷雾质谱分析	39
3.3.3 团簇 1 在电喷雾过程中的两种电离模式	49
3.3.4 团簇 1 在 CH_2Cl_2 溶液中的配体交换反应	49

3.3.5 ^{13}C 同位素标记实验研究配体交换反应.....	50
3.4 小结与展望	52
3.5 附录: 团簇 1 在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2=1/20$ 和 CH_2Cl_2 溶液中各物质的实验质谱图与同位素模拟图。	54
参 考 文 献	73
第四章: $[\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_{18}(\text{OH})_{12}(\text{N}_3)_6](\text{ClO}_4)_6$ 的生长机理研究.....	76
4.1 前言	76
4.2 实验部分	76
4.2.1 化学试剂	76
4.2.2 化合物 1 的合成	77
4.2.3 实验仪器	77
4.2.4 化合物 1 的 X-ray 单晶衍射表征	78
4.2.5 化合物 1 的质谱表征	78
4.3 结果与讨论	78
4.3.1 化合物 1 的结构分析	78
4.3.2 化合物 1 的电喷雾质谱分析	79
4.3.3 化合物 1 的成核机理研究	81
4.3.4 反应中间体 Mn_7 、 Mn_{10} 、 Mn_{12} 及 Mn_{14} 和产物 Mn_{19} 的质谱峰归属	84
4.4 小结与展望	90
参 考 文 献	92
第五章 金属配合物的电喷雾质谱研究的总结与展望	96
博士生期间发表的学术论文、专著	99
博士后期间发表的学术论文、专著	100
致 谢	102
个人简历	103
基本资料.....	103
教育背景.....	103
工作经历.....	103
质谱培训经历.....	103
科研工作.....	103
联系地址	104

摘要

金属配合物由于具有优异的物理和化学性质,如催化、分子识别、手性拆分、C-H 活化、荧光和生物医学等,在最近引起了广泛的研究兴趣。金属配合物的各种物理或化学性质与其结构及化学组成密切相关,目前 X-射线单晶衍射是金属配合物结构和化学组成的主要表征方法。然而,X 射线衍射的方法无法明确分辨电子数相近的原子,且对于金属配合物结构上的某些无序位置,X 射线衍射的方法无法准确地确定其化学组成。而质谱是基于质荷比 (m/z) 表征化合物在溶液状态下的化学成分的分析仪器。与 X 射线衍射相比,质谱分析可以明确无误地确定所观察到的离子的质荷比,结合所获得质谱图上质谱峰的同位素峰形,可以准确地确定出所观察到的离子的化学成分。通过质谱分析可以解决 X 射线单晶衍射对于电子数相近的原子难以分辨和无序结构的确定等表征金属配合物结构方面的不足。确保金属配合物在整个的质谱分析过程中不发生碎裂,从而获得金属配合物的分子离子峰是表征金属配合物的化学成分的关键。目前,大部分的研究工作都是关注于金属配合物在离子源的碎裂情况,很少有研究金属配合物在质量分析器的碎裂情况。此外,质谱分析还可以对溶液合成过程的中间产物进行表征,从而来研究和确定合成反应的过程和机理。本报告对金属配合物在不同质量分析器的碎裂情况、如何通过调控溶剂的种类来获得金属配合物的分子离子峰及金属配合物的成核机理等几个方面展开研究工作。本报告的主要内容分为五章,可以概括如下:

第一章:简要概括了金属配合物的表征手段—X-射线单晶衍射和质谱分析,及他们各自存在优势和缺陷。简单介绍了质谱分析表征金属配合物的三种离子化方式:基质辅助激光解吸离子源、电喷雾离子源和冷喷雾离子源,以及这三种离子源在金属配合物表征方面的主要应用,并阐明了本报告的选题思路和研究方向。

第二章:为了获得金属配合物的分子离子峰,必须确保金属配合物在质谱的整个分析过程如离子化、离子传输、质量分析和信号检测过程中不发生碎裂,而目前还没有研究工作是关于金属配合物在质量分析器中的碎裂情况。我们通过金属配合物 $[\text{Au}_6\text{Ag}_2(\text{C})(\text{L}^1)_6](\text{BF}_4)_4$ 和 $[\text{Au}_8(\text{L}^2)_3(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$ 在两种不同质量分析器—电喷雾离子阱质谱和电喷雾飞行时间质谱的研究发现,金属配合物在电喷雾飞

行时间质谱的分析检测过程中可以保持金属核完整，而在电喷雾离子阱质谱的检测分析中碎裂成碎片离子。离子阱质谱中的“碰撞冷却”过程是产生这一差异结果的主要原因。通过改变射频电压 RF 值及缓冲气体的种类等一系列实验发现：离子的破碎率正比于射频电压 RF 值，且按照氩气、氮气和氦气的顺序呈递减趋势。另外，考虑到离子阱对不同质荷比 m/z 离子的囚禁效率不同，在电喷雾离子阱质谱分析中为了获得完整的金属团簇离子可以通过采用质量数小的缓冲气体如氦气，选择一个较优的射频电压 RF 值（该射频电压 RF 值能使离子阱具有较高的囚禁效率和较少的碎片产生）。通过我们的质谱实验结果可以得出：飞行时间质谱是比离子阱质谱较为适合于金属团簇检测分析的“软”质量分析器。

第三章：由于金属配合物在不同的溶剂中会有不同的稳定性，因此要获得金属配合物的分子离子峰不仅要考虑到质谱各个参数，还要考虑到溶剂的影响。我们通过调控不同的溶剂时钛氧团簇 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{EtO})_8$ 的电喷雾质谱发现，由于配体交换，钛氧团簇在 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 1/20$ 溶液中水解成一系列的碎片产物，这些水解的碎片产物可用化学通式 $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{PhCO}_2)_k(\text{EtO})_l(\text{MeO})_{4n-2m-k-l}\text{H}^+$ 表示。然而，在 CH_2Cl_2 溶液中，钛氧金属内核 Ti_6O_4 可以完整的保存下来，并获得其质子化的分子离子峰 $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{EtO})_8\text{H}^+$ 。我们还通过 ^{13}C 标记的 $\text{Ph}^{13}\text{COOH}$ 研究了钛氧团簇在 CH_2Cl_2 溶液中的配体交换反应，通过同位素标记实验，我们得到了配体交换反应 A 和 B 的交换速率分别为：5.2 和 0.074 ligands/min。

第四章：质谱不仅可以表征金属配合物的化学组成，通过对金属配合物合成过程实时的监测还可以研究和认识金属配合物的形成过程和机理。我们通过电喷雾质谱对金属团簇 $[\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_{18}(\text{OH})_{12}(\text{N}_3)_6](\text{ClO}_4)_6$ 的合成过程进行实时监测，成功检测到四种团簇中间体 Mn_7 , Mn_{10} , Mn_{12} 和 Mn_{14} ，跟踪发现其质谱信号随反应时间推移先增强后逐渐衰减，于反应 90 分钟时达到最大值；而产物 Mn_{19} 的质谱信号持续增强。质谱手段揭示了 Mn_{19} 簇的形成机理：单核 Mn 首先组装成 Mn_7 簇， Mn_7 可形成 Mn_{10} 、 Mn_{12} 、 Mn_{14} 中间体，小团簇中间体生长到一定程度逐渐转变成更大的、热力学更稳定的 Mn_{19} 簇。

第五章：总结了本报告的主要内容，并对进一步开展金属配合物质谱的研究工作进行了展望。

关键词： 电喷雾质谱、金属配合物、机理

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Metal complex bring a research upsurge because of their interesting physical and chemical properties, such as catalysis, chirality, electrical conductivity, luminescent, C-H activation, etc.. The properties of metal complex depend on their structures, chemical compositions, and bondings. Single-crystal X-ray diffraction analysis is widely used to analyze the structures of crystallized metal complex based on the electron density map of atoms. However, this method is incapable of precisely determining the composition of disordered structures with different atoms having similar radii occupying the same coordination. Mass spectrometry (MS) is a versatile technique to characterize analytes in solution based on mass-to-charge ratio (m/z). This method provides the exact molecular mass and isotopic patterns to characterize the composition of metal complex, which could solve the problems caused by X-ray diffraction analysis. Maintaining the metal complex intact in the MS analysis is the key to obtain the molecular ion for characterizing the metal complex. It is well known that fragments of metal clusters could be produced in the ionization processes, and most of the researches are focused on the fragments caused by the ionization method, few works study the issue of the fragments caused by mass analyzers. In addition, MS analysis could also give insights into the chemical behaviors in solution, such as ligand exchange, and the growth mechanism. Based on electrospray, the dissociation of metal complex caused by mass analyzers, obtaining the molecular ion of metal complex by controlling the kind of solvents and probing the formation mechanism of metal complex are studied in this dissertation. A total of five chapters are included as follows:

Chapter one:

Review about the characterization methods of metal complex: Single-crystal X-ray diffraction and mass spectrometry. And briefly introduce three kinds of ionization methods for characteration of metal complex: matrix assisted laser

desorption ionization (MALDI), electrospray ionization (ESI) and coldspray ionization (CSI). Moreover, our proposal for this dissertation is described in detail.

Chapter two:

To obtain the molecular ion of metal complex, the metal complex should be kept intact in the MS analysis process, including ionization, ion transfer, mass analysis and detection. Up to now, few works study the issue of the fragments caused by mass analyzers. By studying the metal complex $[\text{Au}_6\text{Ag}_2(\text{C})(\text{L}^1)_6](\text{BF}_4)_4$ and $[\text{Au}_8(\text{L}^2)_3(\text{L}^3)_2](\text{NO}_3)_2$ in the solution with ESI ion trap and ESI time-of-flight, it is found that metal complex were kept intact showing the main m/z peak in ESI-TOF-MS analysis, but they easily dissociated into fragments in ESI-IT-MS analysis. "Collision cooling" was found to be contributed to the dissociation of metal clusters. By carefully optimizing the buffer gas and radio frequency, it is revealed that the fragmentation rate of an ion was directly proportional to the amplitude of RF and in a decrease sequence from argon, nitrogen to helium. Considering the trapping efficiency for different m/z ions, in order to keep the fragile metal cluster intact in the ESI-IT-MS analysis, small mass buffer gas (such as helium) should be chosen and the RF amplitude needs to be optimized to efficiently trap and to avoid fragments. Our results show that TOF is a "soft" analyzer for metal clusters analysis.

Chapter three:

The kind of solvents is another factor to obtain the molecular ion metal metal due to that the stabilities of metal complex were different in different solvents. By studying the metal complex $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{EtO})_8$ in different solvents with ESI-TOF-MS, it is found that due to ligand exchange, metal complex was found to be hydrolysed into a series of fragments, which can be described as $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{PhCO}_2)_k(\text{EtO})_l(\text{MeO})_{4n-2m-k-l}\text{H}^+$ in $\text{CH}_3\text{OH}:\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:20) solution. However, in CH_2Cl_2 solution, the titanium oxo core Ti_6O_4 could be kept intact, and the protonated molecule observed in the mass spectrum was assigned as $\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{PhCO}_2)_8(\text{EtO})_8\text{H}^+$. In addition, the ligand substitution and exchange reactions in CH_2Cl_2 solution were investigated by ESI-TOF-MS with ^{13}C -labeled $\text{Ph}^{13}\text{COOH}$. Ligand exchange rates for reaction A and B were estimated as 5.2 and 0.074 ligands/min, respectively.

Chapter four:

MS not only provides the exact molecular mass and isotopic patterns to characterize their composition, but also gives insights into the formation mechanism in solution. By monitoring the synthesis process of metal complex $[\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_{18}(\text{OH})_{12}(\text{N}_3)_6](\text{ClO}_4)_6$ with electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS), four intermediate clusters (Mn_7 , Mn_{10} , Mn_{12} , and Mn_{14}) were successfully identified in the synthesis process of $[\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_{18}(\text{OH})_{12}(\text{N}_3)_6](\text{ClO}_4)_6$. In the time-dependent ESI-MS study, the peak intensities of Mn_7 , Mn_{10} , Mn_{12} , and Mn_{14} species were gradually decreased after 90 min, whereas intensity of Mn_{19} species increased further to a maximum at 330 min, which indicated these smaller intermediates gradually transformed to the larger and thermodynamically stable Mn_{19} disc. Accordingly, the detail of a hierarchical step-by-step formation from monomer (Mn) to heptamer (Mn_7) to nonadecamer (Mn_{19}) was elucidated.

Chapter five:

We summarize this dissertation and prospect on the research of characterization of metal complex by mass spectrometry.

Keywords: electrospray ionization mass spectrometry, metal complex, mechanism

第一章 绪论

1.1 前言

金属配合物是配体与金属原子或离子通过配位键形成的配合物。自从金属配合物问世以来,就以其优异的性能和广阔的应用前景吸引了许多研究学者在该领域开展各种各样的研究。由于配体的尺寸、位阻、配位能力及与金属的配位模式多样化,使的金属配合物呈现出各式各样的结构,从而是金属配合物及其表面呈现出各异的物理和化学性质,如催化、分子识别、手性拆分、C-H 活化、荧光和生物医学等方面具有重要的应用^[1-20]。在绝大多数配位化学研究中,所合成新的金属配合物的表征依赖于 X 射线单晶衍射的方法,目前,通过 X 射线单晶衍射的方法已经表征出各种各样的金属配合物,如 $\text{Ag}_{44}(\text{p-MBA})_{30}$ ^[21]、 $\text{Ag}_{44}(\text{SR})_{30}$ ^[22]、 $\text{Au}_{12}\text{Ag}_{32}(\text{SR})_{30}$ ^[22]、 $\text{Au}_{12+n}\text{Cu}_{32}(\text{SR})_{30+n}$ ($n = 0, 2, 4, 6$)^[23]、 $\text{Au}_{13}\text{Cu}_x(\text{PPh}_3)_6(\text{SPy})_6$ ($x = 2, 4, 8$)^[24]等等。然而, X 射线衍射的方法对电子数相近的原子(如 C、N、O; Fe、Co、Ni 等)难以明确分辨,且对于金属配合物结构上的某些无序位置, X 射线衍射的方法无法准确地确定其化学组成。在这种情况下,解析和确定结构时往往需要根据起始的反应物和一些化学知识加以推测。在不少情况下,这样的推测缺乏足够的信服力,因此使得一些重要的科学发现不能发表,或者不能得到科学界的广泛承认和足够重视,极大限制了金属配合物在相关领域研究的发展。

此外,随着配位化学的发展,有关研究已不能再局限于对合成产物的表征,还需要通过对溶液合成过程的中间产物进行表征,来研究和确定合成反应的过程和机理,这样的功能更不是 X 射线单晶衍射等表征方法所能实现的。而质谱是基于质荷比 (m/z) 表征化合物在溶液状态下的化学成分的分析仪器。与 X 射线衍射相比,质谱分析可以明确无误地确定所观察到的离子的质荷比,结合所获得质谱图上质谱峰的同位素峰形,可以准确地确定出所观察到的离子的化学成分。通过质谱分析可以解决 X 射线单晶衍射对于电子数相近的原子难以分辨和无序结构的确定等表征金属配合物结构方面的不足。

1.2 质谱的概述

质谱仪器的基本构造如图 1.1 所示，由进样系统、离子源、质量分析器和检测器四个部分组成。

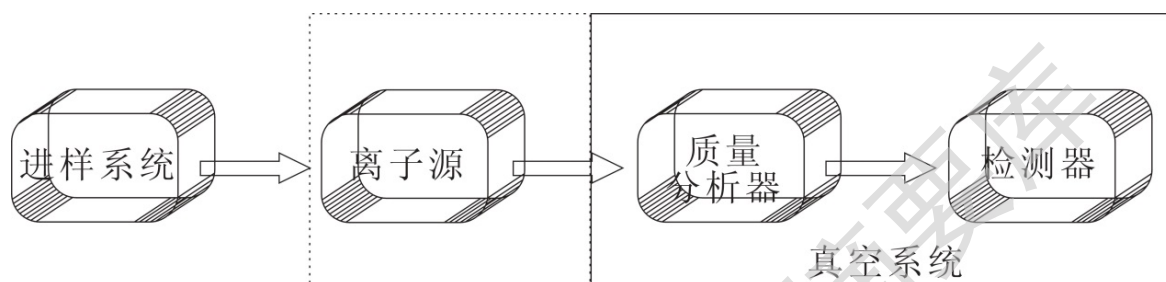


图 1.1 质谱仪器的主要组成部件

进样系统：根据电离模式的需要，不同状态的样品（气态、固态和液态）引入到离子源的适当部位。

离子源：将中性的样品分子电离使其形成离子。

质量分析器：利用电场或者磁场，将离子源电离产生的离子按照它们的质荷比（ m/z ）分离开来。

检测器：用来检测和记录在质量分析器中被分离出来离子的信号。

一般情况下，一次完整的质谱分析包括：选择适当的进样方式将样品分子引入到离子源中进行电离，电离产生的离子在质量分析器中按照它们的质荷比（ m/z ）被分离开来，分离后的离子在检测器中被检测记录下来，最终由计算机将采集到的信号输出，得到一张质谱图。

通过质谱分析表征金属配合物的化学组成的一个先决条件是：必须获得金属配合物的分子离子峰。而要获得金属配合物的分子离子峰必须确保金属配合物在整个的质谱分析过程中不发生碎裂。仔细考虑质谱的整个分析过程：离子化过程、离子传输过程、质量分析过程和信号检测过程中，离子化过程最容易使样品分子发生碎裂，特别是不同的电离方式会是金属配合物样品分子产生不同程度的碎片峰。如电子轰击（EI）^[25-27]采用高能的电子轰击气态的中性分子使其电离，这种电离方式会产生丰富的碎片信息，很难得到完整的分子离子峰；而随后发展的化学电离源（CI）^[28,29]通过在电子轰击源中先引入低气压（约 10^{-3} mbar）的反应气

(如甲烷), 使甲烷先被电离成 $\text{CH}_4^{\cdot+}$, 再通过随后一系列的化学反应使样品分子电离。虽然化学电离源是比电子轰击“更软”的离子源, 也获得有机小分子的分子离子峰, 但是该电离源和电子轰击源一样, 只适用于热稳定且具有挥发性的化合物的电离, 因此不适合于金属配合物分子离子峰的获得; 而场电离 (FI) [30] 通过在一个逐渐变细的针尖上加上一个很高的正电压, 在针尖区域产生一个很高的电势梯度 ($10^8 \sim 10^{10} \text{ V cm}^{-1}$), 使进入该电场的待测物电离。虽然在整个电离过程中, 待测物质得到很小的能量就电离形成离子, 分子一般不会碎裂, 最终得到分子离子峰 $[\text{M}]^{\cdot+}$, 场电离是第一个“软”电离技术, 但是场电离离子源只适用于具有挥发性化合物的电离, 同样也不适合于金属配合物分子离子峰的获得;

电子轰击 (EI)、化学电离源 (CI) 和场电离 (FI) 等电离方式都不适合于获得金属配合物的分子离子峰。随着质谱技术的发展及电离技术的更新, 随后发展出的基质辅助激光解析 (MALDI)、电喷雾 (ESI) 及冷喷雾 (CSI) 等“软”电离方式适合于获得金属配合物的分子离子峰。接下来详细介绍下这三种电离方式:

1.3 基质辅助激光解析 (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI) [31-33]

激光解析电离 (Laser Desorption Ionization, LDI) 早在 20 世纪 60 年代就已经提出了, 但是直到 80 年代中期发展出的基质辅助激光解析 (MALDI) 才使得这一离子源的商业化仪器流行起来。由于 Tanaka^[31] 第一个使用 MALDI 分析检测分析大分子量蛋白质, 因此他共享了 2002 年诺贝尔化学奖。它的电离原理为: 先将待测物溶解于基质中, 在样品板上共结晶后, 用脉冲激光 (氮激光, 波长 337 nm; Nd:YAG 激光, 波长 355 nm) 照射 5 ns。脉冲激光可以在很短的时间、很小的空间产生约 $10^6 \sim 10^8 \text{ Wcm}^{-1}$ 能量, 共晶吸收激光的能量后发生小范围的爆炸, 样品升华且释放到气相中。MALDI 是软电离的一个重要原因是基质的量远远超过待测化合物 (约 $1 : 10^2 \sim 10^3$), 在整个激光的照射过程中, 基质吸收激光的大部分能量, 然后再将这些能量传递给待测物, 使之电离形成离子。其原理如图 1.2 所示。

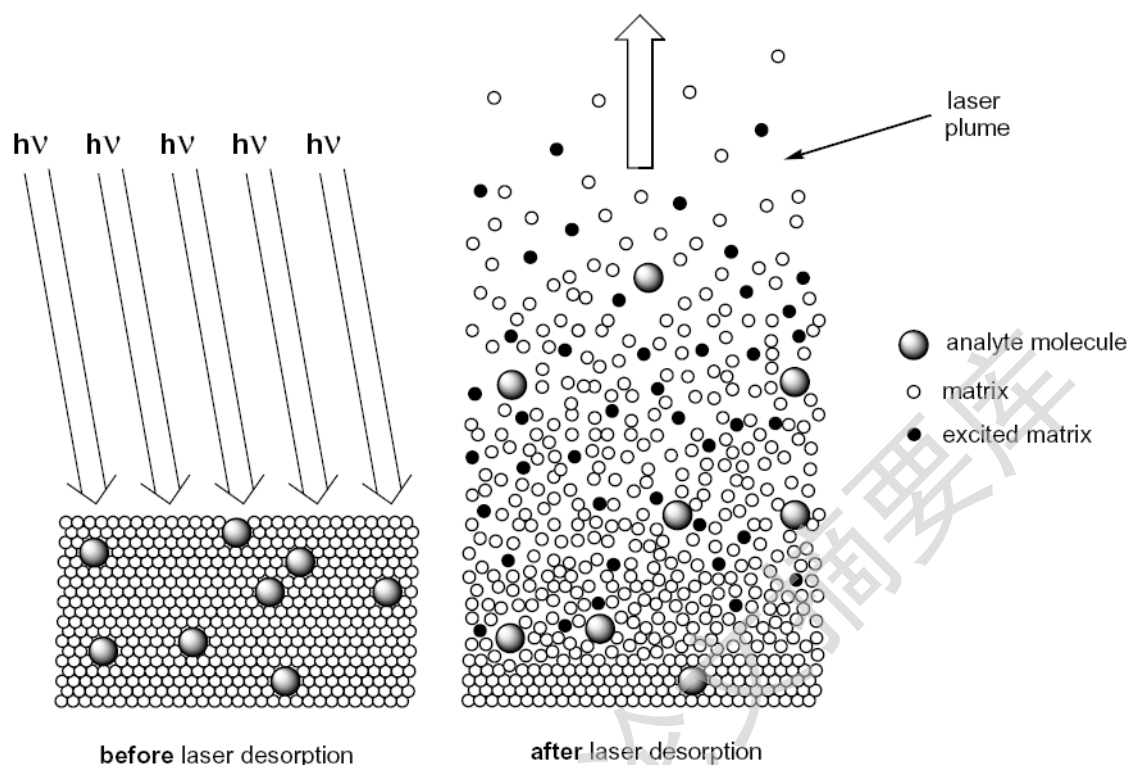


图 1.2 基质辅助激光解析（MALDI）原理示意图。

待测物能否通过基质辅助激光解析（MALDI）电离形成离子很大程度上取决于基质的选择，基质的挑选必须满足以下条件：

1. 必须在激光的波长上有吸收。
2. 能够促进待测物的电离。
3. 能够与待测物溶解在同一溶剂中。
4. 能够与待测物形成共晶。

有机酸由于具有芳香环且在紫外波段有很强的吸收，是目前广泛使用的基质。

基质辅助激光解析电离源由于在激光照射过程中，大量的基质分子吸收了激光的大部分能量，继而再将吸收的这些能量传递给待测样品，使之电离形成离子。样品通过该电离源电离后几乎不会形成碎片，可以得到样品的分子离子峰，使得质谱从有机小分子分析应用拓展到生物大分子检测，如氨基酸、多肽、蛋白质等的检测^[34]。

由于基质辅助激光解析电离源主要获得样品的分子离子峰，很少得到其碎片离子，使得基质辅助激光解析离子源广泛应用与金属配合物的研究表征，如：

$\text{Au}_{329}(\text{SR})_{84}$ ^[35-37]、 $\text{Au}_{36}(\text{SPh})_{23}$ ^[38]、 $\text{Au}_{67}(\text{SR})_{35}$ ^[39]、 $\text{Au}_{103}(\text{SR})_{45}$ 、 $\text{Au}_{104}(\text{SR})_{45}$ ，

$\text{Au}_{104}(\text{SR})_{46}$, $\text{Au}_{105}(\text{SR})_{46}$ ^[40]、 $\text{Au}_{133}(\text{SPh-tBu})_{52}$ ^[41]、 $\text{Au}_{144-x}\text{Cu}_x(\text{SC}_6\text{H}_{13})_{30}$ ^[42]、 $\text{Au}_{329-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{84}$ ^[43]、 $\text{Au}_{38-n}\text{Ag}_n(\text{SR})_{24}$ ^[44,45]、 $(\text{AuAg})_{144}(\text{SR})_{60}$ ^[46]、 $\text{Au}_{\sim 940\pm 20}(\text{SR})_{\sim 160\pm 4}$ ^[47]、 $\text{Au}_{30}(\text{S-t-C}_4\text{H}_9)_{18}$ ^[48]、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ ^[49-52]、 $(\text{CdSe})_{34}$ ^[53, 54]、 $\text{Au}_{68}(\text{SR})_{34}$ ^[55]、 $\text{Au}_{\sim 500}(\text{SR})_{\sim 120}$ ^[56]等金属团簇的化学组成表征；研究金属团簇之间的转变：配体诱导 $\text{Au}_{99}(\text{SPh})_{42}$ 转变成 $\text{Au}_{144}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{35}$ ^[57]、 Au_{104} 和 Au_{67} 转变成 Au_{40} ^[58]、研究从更大的金属团簇转变为 $\text{Au}_{130}(\text{SR})_{50}$ 和 $\text{Au}_{130-x}\text{Ag}_x(\text{SR})_{50}$ ^[59]；研究 Au_{38} 团簇的手性^[60]； Au_{38} 和 Au_{40} 配体交换反应研究^[61-63]等等。

1.4 电喷雾 (Electrospray, ESI) ^[64, 65]

电喷雾 (ESI) 主要是通过**在强电场中生成带电的气溶胶而使样品电离**，这一技术早在 80 几年前就已经应用于静电喷涂、燃油雾化、药物输送和火箭的推进器中。电喷雾作为质谱的电离源是由 Dole 课题组^[66]在 20 世纪 60 年代末引入的，在 1984 年 Yamashita 和 Fenn 做了相当大的改良，设计出电喷雾离子源与四级杆质量分析器相结合的质谱仪器^[67-69]。

电喷雾的电离原理为：在喷雾针的毛细管加上强静电场 (3~5 kV)，在高压电场的作用下，溶液中的正离子与负离子分离开（相当于电泳过程）。正离子模式（负离子模式类似）下，喷雾针相对于真空取样小孔保持很高的正电位，负电荷离子被吸引到针的另一端，在半月形的液体表面聚集着大量的正电荷离子，液滴表面的正电荷离子之间存在着库伦排斥力。在加热的反吹氮气作用下，液滴中的溶剂被蒸发后逐渐变小，电场强度逐渐加强，当过剩的正电荷之间库伦排斥力大于液滴的表面张力时，液滴发生“库伦爆炸”产生更小的液滴。小液滴重复溶剂蒸发、体积变小和“库伦爆炸”过程，最终带正电荷的离子从液滴的尖端溅射出来。电离的原理如图 1.3 所示。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.